

## 농도 분극 현상에서의 이온의 흐름과 pH 변화의 가시화

고성희\* · 강관형†

### Visualization of Ion Transport and pH Change in Ion Concentration Polarization

Sung Hee Ko and Kwan Hyong Kang

**Abstract.** Ion concentration polarization is an electrokinetic phenomenon which occurs in membrane systems, such as in an electrodialysis and fuel-cell system. But the phenomenon is not fully understood because hydrodynamics, electrokinetics and electrochemistry are coupled with each other. Here, we report that there occurs a change of pH value of buffer solution in concentration polarization phenomenon. To visualize the change of pH, the litmus solution which is one of the pH indicators was used. It is conjectured that the pH of solution changes because hydrogen ions were concentrated in cathodic side and hydroxide ions were concentrated in anodic side. We anticipate that this work may contribute to the fundamental understanding on the ion concentration polarization phenomenon.

**Key Words:** Ion Concentration Polarization (이온 농도 분극), pH (수소이온농도)

#### 1. 서 론

이온 농도 분극(ion concentration polarization) 현상은 나노 크기의 홀을 가진 막(nanoporous membrane) 시스템에서 관찰되는 전기동역학 현상이다<sup>(1)</sup>. 막의 내부에 존재하는 홀의 크기가 전기 이중층(electrical double layer)의 두께와 비슷하고, 막 시스템에 전압을 가했을 때, 막의 벽면 전하와 같은 부호의 전하를 가진 이온들(co-ions)은 막을 통과 하지 못하고, 벽면 전하와 반대 부호의 전하를 가진 이온들(counterions)은 막을 통과한다. 막을 기준으로 양극(anode)과 음극(cathode)에 이온 농도의 변화가 발생하는데, 이를 이온 농도 분극이라고 한다<sup>(1)</sup>.

이온 농도 분극 현상을 이용한 전기동역학 농축 장치(electrokinetic trapping concentrator)는 생체분자의 농도를 높일 수 있을 뿐만 아니라, 물질의 화학적 특성에 관계없이 농축이 가능하며, 분자의 막힘(molecule

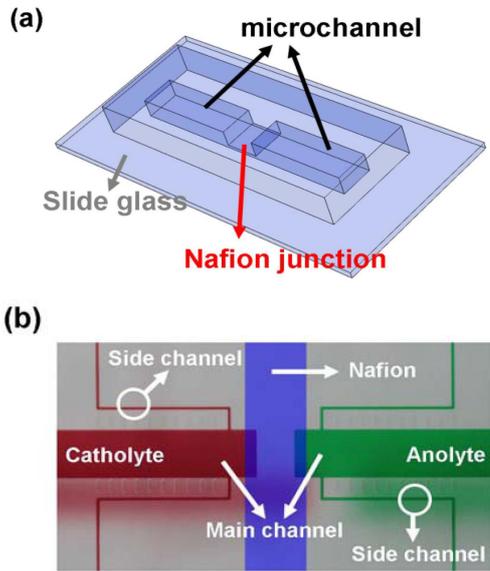
clogging)이 발생되지 않는다<sup>(2)</sup>. 또한 바이오 물질 검출 뿐만 아니라, 해수담수화, 마이크로 믹서와 같은 다양한 분야에서 활용 될 수 있다<sup>(3,4)</sup>.

이온 농도 분극 현상은 바이오 물질 검출, 해수담수화 처럼 응용분야에서도 많은 관심을 받고 있지만, 이 현상 자체에 대해서도 많은 관심을 받고 있다. 이온 농도 분극 현상에 대한 이론적인 연구는 100여 년 전에 Nernst에 의해서 시작되었지만<sup>(1)</sup> 다음과 같은 이유들로 인해 현재도 꾸준히 연구가 되고 있는 학문 분야이다. 1) 이온 농도 분극 현상에서 확산(diffusion), 표류(drift) 그리고 유동(fluid flow)과 같은 요소들이 복합적으로 연계되어 있다. 2) 이온 농도 구배(ion concentration gradient)와 전기장의 분포가 시간에 따라 변한다. 3) 이온 농도 분극 현상은 매크로, 마이크로 그리고 나노 스케일이 합쳐진 멀티 스케일(multiscale) 시스템에서 발생 되기 때문에, 실험적으로 시스템 내의 유체의 거동 및 이온 농도의 특성을 알아내는 것이 쉬운 일은 아니다. 4) 일반적으로 미세유체역학 시스템에 적용되는 모델들이 이온 농도 분극 현상에는 바로 적용될 수 없다. 5) 이러한 이유들에 의해서 시스템 해석을 위한 모델링에 어려움이 있다.

†포항공과대학교 기계공학과

E-mail : khkang@postech.ac.kr

\*포항공과대학교 기계공학과 대학원



**Fig. 1.** Experimental device: (a) schematic diagram of micro-nano hybride system made by PDMS and nafion resin; (b) image of micro-nano hybride system.

많은 연구 그룹에 의해서 이온 농도 분극 현상에 대한 연구가 이루어졌지만, 용액의 pH 변화에 대한 연구는 미미한 실정이다. 대부분의 이온 농도 분극과 관련된 연구에서, 이온 농도 분극 현상이 발생하기 전, 즉 초기 용액의 pH 값은 고려되지만, 이온 농도 분극 현상이 발생한 후의 pH 값의 변화에 대해서는 고려되지 않았다. 특히, 생화학에서는 용액 pH값에 따라 바이오 물질의 성질이 바뀌므로, 용액 pH값의 변화는 반드시 고려가 되어야 하는 실험 요소이다. 그래서 본 연구를 통해 이온 농도 분극 현상에서 pH 값의 변화 유무, 변화 양상 그리고 변화 원인을 고찰하였다.

## 2. 실험

용액의 pH값의 변화를 관찰하기 위해 본 연구에서는 마이크로-나노 하이브리드 장치(micro-nano hybride device)가 사용되었다. Fig. 1(a)는 실험에 사용된 미세 채널 장치를 보여준다. 미세 채널(microchannel)을 제작하기 위해, 감광액(photoresist) SU-8(Microchem Co., SU-8 2015)과 사진 석판술(photolithography) 공정을 이용하여 실리콘 웨이퍼위에 패턴을 제작하였다<sup>(5)</sup>. PDMS

(polydimethylsiloxane)와 가교제를 무게비 10:1로 섞고 2시간 동안 진공 챔버(chamber)에서 기포를 제거한다. 그리고, 기포가 제거된 PDMS를 패턴이 있는 실리콘 웨이퍼 위에 부은 후에, 65°C 오븐에서 3시간 동안 경화시킨다. 이러한 공정을 통해 제작된 중심 채널의 폭은 375 μm, 깊이는 15 μm 이다. Fig. 1(b)에서 확인할 수 있듯이, 중심 채널 옆에 두 개의 작은 채널들이 존재한다. 이 채널들은 중심 채널에 유체의 주입을 원활하게 하기 위해 추가적으로 제작된 채널들로서, 수력학적 저항이 중심 채널에 비해서 10배 이상 크기 때문에, 중심 채널의 유체 흐름에 대한 영향력은 미미하다.

기존에는 이온 농도 분극 현상을 체계적으로 해석하기 위해, 정형화된 모양을 가진 나노 채널을 사용했지만, 나노 채널을 만드는데 시간이 많이 걸리고, 비용이 많이 드는 단점들이 있다. 그래서 적은 비용으로 빠르고 간단하게 나노 정션(junction)을 제작하기 위해서 나피온(Sigma-aldrich, Nafion 20 wt%)수지를 이용하였다<sup>(6,7)</sup>. 나피온은 음전하로 대전되어 있기 때문에, 양이온은 나피온을 통과하지만 음이온은 나피온을 통과하지 못하는 이온 선택적 투과막의 역할을 한다. 서로 분리되어 있는 미세 채널을 나피온 수지로 연결시키기 위해 표면 패턴 방법을 이용하였다<sup>(7)</sup>. 표면 패턴 방법을 이용하여 유리 기판 위에 나피온을 패턴시키고, 플라즈마 장치(Femto Science, Cute-B)를 이용하여 PDMS 채널과 나피온이 패턴된 유리 기판을 접합시켰다. 그리고, PDMS와 유리 기판의 접착력을 증가시키고, 플라즈마 처리 후에 변했던 PDMS 표면 성질을 복원시키기 위해 95°C 핫플레이트(hot plate)에서 최소 12시간 이상 실험 장치를 가열시켰다.

채널 내부의 pH 변화를 측정하기 위해 용액의 pH값에 따라 색이 변하는 리트머스 수용액(Sigma-aldrich)과 전해질 용액으로 1 mM의 염화 칼륨(potassium chloride, 150 mS/cm) 수용액이 사용되었다. 그리고, 이온의 거동을 관찰하기 위한 추적자(tracer)로써, 형광 염료인 플루오레세인 (fluorescein, Sigma-aldrich) 1 μg/ml이 사용되었다. 외부 전압 소스(Keithley 6517A)를 사용하여 미세채널에 직류 전압을 가했으며, 현미경(Zeiss, Axiovert 200), PIV 카메라(PCO, Sensicam qe) 그리고 형광 염료의 광표백(photobleaching) 현상을 최소화하기 위해 기계식으로 작동되는 셔터(Uniblitz, FL External Shutter)가 사용되었다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 이온 농도 분극 현상과 이온의 흐름

이온 농도 분극현상에서 이온의 흐름을 관찰하기 위해서 전해질인 1 mM KCl 수용액과 형광 염료인 플루오레세린이 혼합된 용액을 미세 채널에 주입 하였다 (Fig. 2). Fig. 2는 나피온 나노 정선을 기준으로 채널의 오른쪽 영역, 즉 양극(anode) 영역을 보여준다. Fig. 2(a)는 미세 채널에 전압을 가하기 전의 상태를 보여주며, 미세 채널에 균일하게 형광 염료가 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 미세 채널에 전압을 가하게 되면, Fig. 2(b)와 같이 형광 염료의 분포가 변하게 된다. 본 연구에 추적자로 사용된 플루오레세린 형광 염료는 음전하로 대전된 물질로써, 이를 이용하여 대략적인 이온들의 거동을 관찰 할 수 있다.

나피온이 음전하로 대전된 이온 선택적 투과막 역할을 하기 때문에, 미세 채널에 전압을 가하면 수용액내의 양전하로 대전된 이온들은 전기장과 이온 농도 구배에 의하여 나피온을 통과하여 반대편 음극 채널로 이동하지만, 음전하로 대전된 이온들은 정전기력에 의해서 나피온을 통과하지 못하고, 나피온에서 멀어진다. 그래서 Fig. 2(b)와 같이, 양극 영역의 나피온 근처에서는 형광 염료가 존재하지 않는데, 즉 이는 이온의 농도가 매우 낮은 것을 의미한다. 본 논문에서는 언급되지 않았지만, 나피온의 왼쪽 채널, 즉 음극 채널에서는 나피온 주위에 형광 염료의 밝기가 증가하고, 이온의 농도가 증가한다. 양극 영역에서 나피온 부근에서는 이온 농도가 감소하는 영역을 이온 결핍 영역(ion depletion region), 음극 영역에서 이온 농도가 증가하는 영역을 이온 과다 영역(ion enrichment region)이라고 한다. 본 연구에서는 이온의 흐름을 파악하기 위해서 음전하로

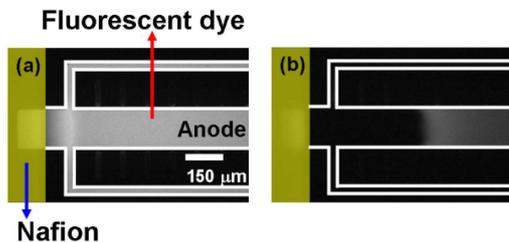


Fig. 2. Distribution of ion concentration in ion concentration polarization: (a) before voltage is applied; (b) after voltage is applied for 5 min.

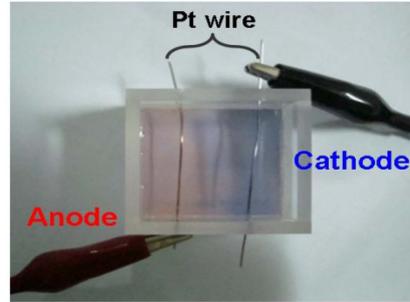
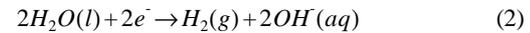
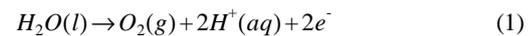


Fig. 3. Change of color of the litmus solution around each electrode in an electrochemical reaction.

대전된 추적자를 썼지만, 양전하로 대전된 추적자를 써도 이와 동일한 현상을 관찰할 수 있다<sup>(8)</sup>.

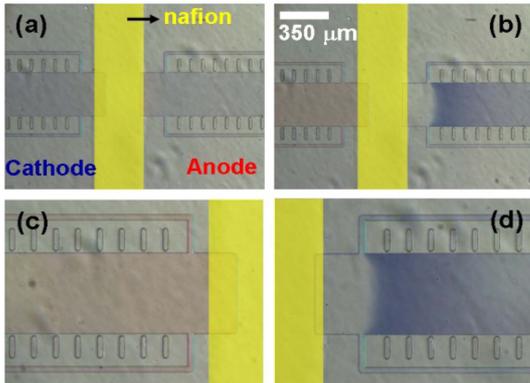
#### 3.2 pH 변화

이온 농도 분극 현상에서 용액의 pH변화를 관찰하기 위해 앞서, 리트머스 수용액의 성질을 파악하기 위한 간단한 전기화학 실험을 수행하였다. 본 연구에 사용된 리트머스 수용액은 산성(pH 5~6)이면 붉은색을, 염기성(pH 8~9)이면 파란색을 띈다. Fig. 3은 아크릴로 만들어진 상자에 백금 전극을 설치하고, 1 mM KCl 수용액과 리트머스 용액을 혼합하여 넣고, 전압을 가했을 때, 각각의 전극에서 색 변화를 관찰한 실험이다. Fig. 3에서처럼, 전압을 가했을 때, 양극에서는 붉은색이 나타나고, 음극에서는 푸른색이 나타나는 것을 관찰할 수 있다.



식 (1)은 양극에서의 화학 반응식(산화 반응식)이고, 식 (2)는 음극에서의 화학 반응식(환원 반응식)이다. 즉, 양극에서는 수소 이온( $H^+$ )의 농도가 증가하기 때문에 용액이 붉은색으로 변하고, 음극에서는 수산화 이온( $OH^-$ )의 농도가 증가하기 때문에 용액이 푸른색으로 변한다.

이온 농도 분극 현상에서의 용액의 pH 변화를 관찰하기 위해, Fig. 4와 같이 리트머스 수용액을 미세 채널에 주입하고 전압을 가한 후에 용액 색의 변화를 관찰하였다. Fig. 4(a)에 나타나듯이, 미세 채널에 전압을



**Fig. 4.** Change of pH value in ion concentration polarization: (a) before voltage is applied; (b) after 20 V is applied for 5 min; (c) cathodic side, (d) anodic side.

가하기 전에는 리트머스 용액의 색이 옅은 보라색을 띤다. 하지만, 미세 채널에 전압(직류전압 20 V)을 가해 주고, 5분 후에 채널 내부의 색을 관찰한 결과, Fig. 4(b)와 같이 양극 영역의 나피온 부근에서 이온 결핍 영역이 나타나고, 이온 결핍 경계영역(ion depletion boundary) 근처에서 용액의 색이 파란색을 띠고, 이온 결핍 경계영역에서 떨어진 영역(bulk region)에서는 색이 변하지 않는 것을 확인할 수 있다. 그리고 음극 영역에서는 이온 과다(ion enrichment) 현상이 발생되고, 용액의 색이 붉은색으로 변하며, 보다 넓은 영역에서 색의 변화가 관찰되었다. Fig. 4(c)와 4(d)는 양극영역과 음극영역에서 발생하는 현상을 세밀히 관찰하기 위해 Fig. 4(b)를 확대시킨 것이다.

리트머스 용액의 색이 변했다는 것은 채널 내에 존재하는 용액의 pH가 변했다는 것을 의미한다. 나피온은 양이온만 통과할 수 있는 이온 선택적 투과막이므로, 양이온인 수소 이온은 나피온을 통과하지만, 음이온인 수산화 이온은 나피온을 통과하지 못한다. 그래서 양극에는 수산화 이온의 농도가, 음극에서는 수소 이온의 농도가 각각 증가하게 되고, 이로 인해서 pH 값이 변하게 된 것이라고 판단된다.

기존의 연구에서는 이온 농도 분극 현상에서 이온의 거동을 가시화하기 위해 형광 염료가 주로 사용되었다. 하지만, 형광 염료를 사용하면, 전체적인 이온의 거동을 파악할 수 있지만, 각각의 이온들의 거동은 파악하기 어렵다. 하지만, 본 연구에서 사용된 pH 지시약처럼

특정한 이온에만 반응하는 물질을 사용하면 관심 있는 특정 이온의 거동을 파악할 수 있기 때문에, 이온 농도 분극 현상을 이해하는데 보다 도움이 될 것이라고 판단된다. 이러한 현상의 상대적 중요성은 향후 연구를 통해 파악되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통해서 막 시스템에서 이온 농도 분극 현상이 발생할 때, 용액의 pH 값이 변한다는 것이 가시화를 통해서 확인되었다. 이온 농도 분극 현상에서의 pH 변화는 양극과 음극 영역의 수소 이온 농도의 변화에 의한 것이라고 판단된다. 이온 농도 분극 현상은 생화학 분야, 담수화 분야 등 다양한 곳에서 활용이 되는데, 본 연구에서 이루어진 pH 변화 가시화에 대한 연구는 이온 농도 분극 현상을 이용하는 응용 분야에 많은 기여를 할 뿐만 아니라, 이온 농도 분극 현상을 이해하는데 많은 기여를 할 것이라고 기대된다. 본 연구에서는, 정성적인 방법으로 용액의 pH 변화를 측정하였지만, 추후 연구에서는 정량적인 방법으로 이온 농도 분극 현상에서의 pH 변화를 측정하고자 한다.

#### 후 기

이 논문은 2009년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받은 다중현상 CFD연구센터(ERC)의 과제로 수행된 연구임(No. 20090083510).

#### 참고문헌

- 1) Probst, R. F., 1994, *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction*, Wiley-Interscience, USA, pp. 174-182.
- 2) Kim, S. J., Song, Y.-A., and Han, J., 2010, "Nanofluidic concentration devices for biomolecules utilizing ion concentration polarization: theory, fabrication, and applications," *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 39(3), pp. 912-922.
- 3) Kim, S. J., Ko, S. H., Kang, K. H. and Han, J., 2010, "Direct seawater desalination by ion concentration Polarization," *Nature Nanotech.*, Vol. 5(4), pp. 297-301.
- 4) Kim, D., Raj, A., Zhu, L., Masel, R. I., and Shannon, M. A., 2008, "Non-equilibrium electrokinetic

- micro/nano fluidic mixer,” *Lab Chip*, Vol. 8(4), pp. 625-628.
- 5) Duffy, D. C., McDonald, J. C., Schueller, O. J. A., and Whitesides, G. M., 1998, “Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane),” *Anal. Chem.*, Vol. 70(23), pp. 4974-4984.
- 6) Kim, S. J., and Han, J., 2008, “Self-Sealed Vertical Polymeric Nanoporous-Junctions for High-Throughput Nanofluidic Applications,” *Anal. Chem.*, Vol. 80(9), pp. 3507-3511.
- 7) Lee, J. H., Song, Y.-A., and Han, J., 2008, “Multiplexed proteomic sample preconcentration device using surface-patterned ion-selective membrane,” *Lab Chip*, Vol. 8(4), pp. 596-601.
- 8) Yossifon, G., Mushenheim, P., Chang, Y.-C., and Chang, H.-C., 2010, “Eliminating the limiting-current phenomenon by geometric field focusing into nanopores and nanoslots,” *Phys. Rev. E.*, Vol. 81(4), pp. 046301.